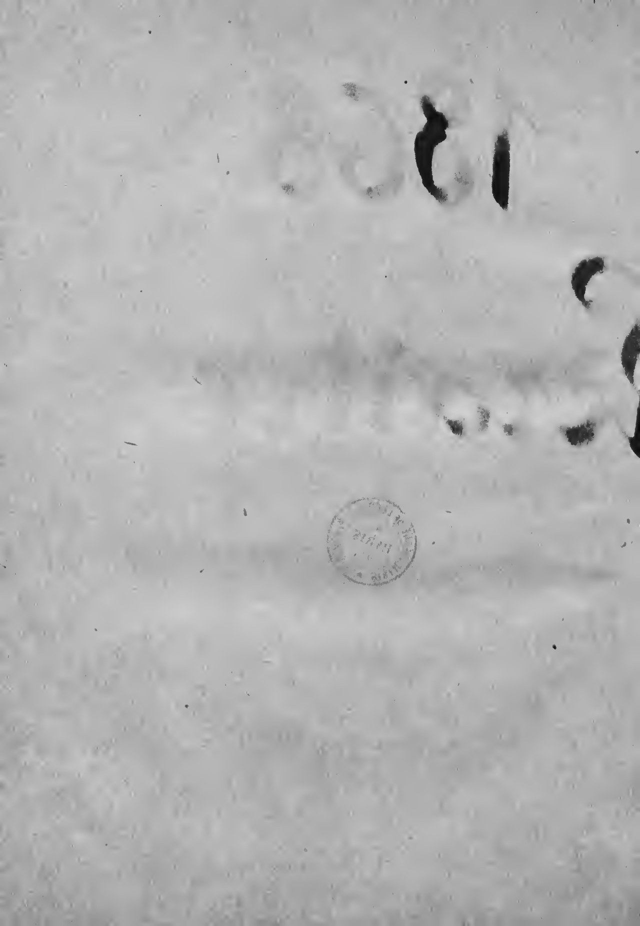
1868
Lemaitre





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DISSERTATION

SUR

L'ACIDE AZOTIQUE

ET LES

TÉRÉBENTHINES DE PIN ET DE SAPIN

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

le Samedi 29 *Février* 1868,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe,

Par Félix-Arthur LERAITRE

NÉ A SONGEONS (OISE).



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1868

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur,
Buignet, professeur titulaire,
A. Milne-Edwards, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU, CHEVALLIER	Pharmacie.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
N.	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS.

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Regnault.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par le candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Témoignage de reconnaissance éternelle pour des sacrifices sans bornes

A MES PARENTS

A MES AMIS

ACIDE NITRIQUE

Comme tous les acides énergiques, l'acide nitrique se rencontre rarement à l'état de liberté dans la nature ; son action sur les sels et en particulier sur les carbonates si répandus à la surface du sol, explique assez pourquoi on le trouve toujours combiné à la chaux, la potasse, la soude, la magnésie.

La porosité des roches qui contiennent ces bases détermine la combinaison des éléments constitutifs de l'air, l'oxygène et l'azote, pour former de l'acide azotique qui chasse aussitôt l'acide carbonique des carbonates et donne les azotates naturels exploités soit pour la fabrication du nitre, soit comme engrais pour l'agriculture. Au nombre des causes qui donnent naissance à cet acide, il faut citer également les étincelles électriques, qui sillonnant l'air dans les temps orageux, ozonisent l'oxygène, le rendent beaucoup plus apte à entrer en combinaison avec l'azote, surtout à la faveur de l'humidité de l'air. C'est ce qui rend compte de la présence de l'azotate d'ammoniaque dans les eaux de pluie, où on a signalé jusqu'à 22 grammes par mètre cube.

On sait en effet que, si au moyen d'un appareil de Rhuhmkorff on fait passer une série d'étincelles électriques dans un ballon contenant de l'oxigène et de l'azote humide, il se produit de l'acide azotique.

Dans l'oxydation des résines des conifères, il se forme aussi de l'ozone qui devient une source accidentelle d'acide nitrique ; mais ce qui donne lieu journellement à la nitrification, est la présence des matières organiques dans les vieux plâtras et dans la partie inférieure des habitations, où l'azote naissant ou en combinaison instable, concourt avec l'oxygène de l'air à la production des matériaux salpêtrés qui servaient autrefois à préparer le nitrate de

potasse par double décomposition de ces azotates de chaux et de magnésie au moyen du chlorure de potassium. C'est pourquoi on a souvent occasion de constater les nitratres dans l'eau des puits voisins des endroits habités, et dans l'eau de la Seine on a même trouvé de l'azotate d'urée. M. Dumas a démontré expérimentalement la vérité de cette théorie de la combustion des matières azotées par l'oxigène de l'air, en faisant passer sur de la chaux imprégnée de po'asse un mélange de gaz ammoniaque et d'oxygène, il a vu qu'il se formait de l'acide azotique; cette réaction a lieu avec plus d'activité encore en présence de la mousse de platine. Dans les pays chauds, aux Indes, il se forme des quantités considérables de salpêtre à la surface de la terre qui contient du carbonate de potasse, et on le récolte périodiquement en balayant les efflorescences de la couche superficielle du sol qu'on lessive pour avoir le nitre. Les eaux mères renferment encore des azotates de chaux et de magnésie qu'on pourrait utiliser en y ajoutant des cendres ou du carbonate de potasse; mais on les rejette ordinairement.

Au Pérou, on exploite des gisements énormes de nitrate de soude qui servent à la fabrication de l'acide nitrique, après qu'on en a séparé l'iode qu'il contient en quantité qui varie de 1 à 2 pour 100 à l'état d'iodure et d'iodate. Le Chili possède des bancs d'azotate de soude qui ont jusqu'à 12 lieues de longueur sur 3 mètres d'épaisseur; aussi ces azotates de soude venant d'Amérique servent presque exclusivement à fournir à l'industrie les 4 'ou 5 millions de kilogrammes d'acide nitrique qu'elle consomme annuellement.

L'acide azotique, ou acide nitrique, esprit de nitre, eau forte, acide oxynitrique, azotate hydrique, etc., est connu depuis très-longtemps; sa découverte remonte à l'antiquité la plus reculée. Géber, alchimiste arabe de la fin du VIIIe siècle, est le premier qui ait décrit sa préparation. « Prenez, dit-il, une livre de vitriol de Chypre, une livre et demie de salpêtre, et un quart d'alun; soumettez le tout à la distillation pour en retirer une liqueur qui a

une grande force de dissolution. Cette force, dit-il, est augmentée lorsqu'on y ajoute un quart de sel ammoniac; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent, le soufre (Alchimia Geberi). C'est donc à tort que les livres élémentaires attribuent cette découverte de l'acide nitrique à Raymond Lulle, qui l'obtint, il est vrai, en 1225, en chauffant le salpêtre avec de l'argile. L'acide silicique, en vertu de sa fixité et malgré sa faiblesse comme acide, déplaçait l'acide nitrique de sa combinaison. En 1784, Cavendish fit connaître ses principes constituants, et Gay-Lussac détermina sa véritable composition en 1816.

Il est formé d'oxygène et d'azote, un équivalent d'azote 14, cinq équivalents d'oxygène 40, ou en centièmes 25,92 d'azote et 74,08 d'oxygène. En volume de 2 vol. d'azote et 5 vol. d'oxygène, en tout 7 vol. dont on ignore la condensation. Gay-Lussac a trouvé que 4 vol. de deutoxyde d'azote absorbent 3 vol. d'oxygène pour passer à l'état d'acide nitrique et en a ainsi opéré la synthèse.

L'acide azotique contient généralement un équivalent d'eau lorsqu'il est concentré. Cependant M. H. Deville est parvenu à l'obtenir anhydre, en faisant passer un courant de chlore sec sur du nitrate d'argent également sec à une température de 50°; mais il lui a fallu plus de 300 francs d'argent pour en produire à peine 1 gramme; de sorte que cet anhydride n'offre qu'un intérêt secondaire, surtout si l'on remarque que sa conservation est aussi difficile que sa préparation. En effet, ce corps est très-instable; une température de 80° suffit pour le décomposer en acide hypoazotique et en oxygène. Il ne se conserve que dans des tubes scellés à la lampe, et encore ses cristaux au bout de quelque temps subissent-ils une décomposition spontanée qui brise le verre. C'est un corps ressemblant à l'acide sulfurique solide, en cristaux blancs aiguillés, fondant à 30°, bouillant à 50° et se décompsant à 80°, et sous la plus légère influence.

Je me hâte de passer à l'acide azotique normal ou monohydraté

qui mérite de fixer plus longtemps l'attention. Cet acide récemment préparé est un liquide incolore, fumant à l'air en donnant un hydrate dont la tension de vapeur est moindre que la tension de l'air. Ce qui prouve qu'il est avide d'eau; en effet, si on l'additionne d'une certaine quantité d'eau, il donne lieu à un dégagement de chaleur produite par une combinaison. Sa densité est 1,510, il contient 14 p. 100 d'eau de constitution et marque 49° Baumé. Il se solidifie à — 50° en une masse butireuse et bout à 86°. Il n'est pas très-stable; car par la distillation il se décompose en partie en oxygène et en vapeurs rutilantes. Si on continue à le faire bouillir il devient plus aqueux, sa température s'élève et finit par s'arrêter à un point fixe 123°; on a alors un acide à quatre équivalents d'eau qui passe à la distillation, dont la densité est 1,42 et qui marque 42° Baumé. De sorte que l'acide concentré s'étend par la distillation, tandis que l'acide étendu se concentre pour atteindre comme le premier une température maximum de 123° et fournir comme lui l'acide tétrahydraté le plus stable.

L'acide azotique monohydraté a une réaction très-acide, une odeur vive irritante, une saveur caustique des plus intenses. Il détruit l'indigo, désorganise les tissus et la peau en commençant par les jaunir, propriété qu'on utilise pour teindre les matières animales, les plumes et la soie. Pour enlever les taches jaunes d'acide azotique sur les mains, M. Schwarz conseille le sulfhydrate d'ammoniaque additionné d'un peu de potasse. On frotte ensuite la tache avec du sable et on la lave avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

Exposé à la lumière, cet acide se décompose en acide hypoazotique et en oxygène; mais la réaction s'arrête lorsque la quantité d'eau relative à l'acide non décomposé augmente. Si on ajoute de l'eau à cet acide rutilant, outre l'élévation de température, on remarque que la coloration disparaît parce que l'acide hypoazotique en présence de l'eau se change en acide azotique et en bioxyde d'azote qui se dégage en donnant des vapeurs orangées :

$3AzO^4 = AzO^2 + 2AzO^5$. Il se produit aussi dans cette décomposition due aux rayons solaires de l'acide azoteux et de l'oxygène.

Si on fait passer la vapeur d'acide nitrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, une portion considérable se transforme en acide azoteux et en oxygène; si on élève la température au rouge blanc, il y a transformation complète en oxygène et en azote. Si ces vapeurs passaient alors sur de la limaille de cuivre, il ne se produirait que de l'azote, le cuivre s'oxydant à cette température retiendrait l'oxygène.

Les propriétés chimiques de l'acide azotique ne sont pas moins intéressantes que ses propriétés physiques.

Sa richesse en oxygène en fait un oxydant énergique, et la solubilité des sels auxquels il donne naissance est encore une raison pour laquelle bien peu de corps résistent à son action dissolvante.

Pour ne parler d'abord que des métalloïdes, l'azote, le chlore, le brome exceptés, tous lui enlèvent une partie de son oxygène.

L'iode, le phosphore, le soufre, passent à l'état d'acides iodique, phosphorique, sulfurique, en lui prenant trois équivalents d'oxygène. L'arsenic, le silicium, le tellure se comportent de la même manière. Le charbon divisé est attaqué avec production d'acide carbonique, de bioxyde d'azote, et d'acide hypoazotique. Si l'on projette un charbon de bois incandescent dans cet acide, il continue à brûler avec force et avec plus d'action qu'il ne brûlait auparavant. Sa vapeur, si on la mêle à l'hydrogène, produit, en s'enflammant, une détonation violente en donnant de l'eau et de l'azote. A l'état naissant, l'hydrogène, non-seulement s'empare de l'oxygène de l'acide azotique; mais il s'unit encore à l'azote pour former de l'ammoniaque. C'est ce qui arrive si l'on met dans un appareil à dégagement d'hydrogène du salpêtre, le dégagement du gaz cesse et ne reparaît que lorsque l'acide du sel a été transformé en ammoniaque.

L'acide azotique dissout ou plutôt attaque tous les métaux, ex-

cepté l'or, le platine, le rhodinm et l'iridium, et son action varie avec chaque métal, avec le degré de concentration de l'acide. Ainsi, le fer et l'étain sont peu attaqués par l'acide monohydraté privé de vapeurs nitreuses, le fer même, acquiert une propriété encore inexpliquée, de devenir passif, c'est-à-dire de ne plus être attaqué, même par un acide plus faible, qui aurait tout d'abord donné lieu à une réaction vive; cependant l'attaque se déclare alors, si l'on touche le métal avec une pointe de fer n'ayant pas subi l'influence de l'acide concentré. Pour l'étain, il n'y a qu'à étendre d'eau l'acide, et l'oxydation commence aussitôt. Le cuivre, l'argent, le mercure ne sont attaqués par l'acide faible qu'en présence de la chaleur, tandis que le même acide oxyde énergiquement à froid l'étain et le bismuth. Généralement on peut dire que l'acide étendu est plus actif que l'acide monohydraté.

Les métaux, en présence de cet acide, sont transformés en azotates, excepté l'étain et l'antimoine, qui donnent, l'un de l'acide métastannique, l'autre de l'acide antimonieux.

Il se dégage le plus souvent du bioxyde d'azote.

Pour le cuivre, par exemple, voici la réaction :

$$4(AzO^5,HO) + 3CuO = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 3HO.$$

De même avec l'argent; mais le fer, le zinc, l'étain, et quelques métaux très-oxydables, surtout avec l'acide étendu, donnent du protoxyde d'azote et de l'ammoniaque. Si je prends pour exemple l'étain, la réaction peut être ainsi représentée :

$$AzO^5 3HO + 4Sn = 4SnO^2 + AzH^3.$$

On voit que c'est non-seulement l'acide, mais aussi l'eau qui cède son oxygène au métal, et il peut arriver qu'il ne se dégage rien dans cette réaction, si le métal et l'acide sont dans des proportions convenables; en effet, il peut se former de l'azotate d'ammoniaque, si l'acide est en excès.

De même avec le fer, il se produit un azotate double de fer et d'ammoniaque, ou un azotate double de peroxyde de fer et d'ammoniaque, suivant la concentration.

Les oxydes sont tous transformés en azotates, excepté l'acide stannique et l'acide antimonieux qui ne sont pas attaqués.

L'acide sulfurique lui enlève son eau. Lorsque ces deux acides concentrés sont soumis à la distillation, l'acide nitrique passe le premier et est en partie décomposé; celui qui distille est coloré par des vapeurs rutilantes. C'est un moyen d'obtenir un acide azotique concentré.

L'acide chlorhydrique et l'acide azotique ne peuvent exister en présence l'un de l'autre sans se décomposer, pour produire de l'eau régale. Ce liquide, ainsi nommé, parce qu'il dissout l'or, est une dissolution de chlore dans des acides qui ont la même composition que l'acide nitrique et l'acide hypoazotique, et dont un ou deux équivalents d'oxygène sont remplacés par du chlore; aussi ne peut-on séparer l'acide chlorhydrique de l'acide nitrique, au moyen de l'azotate d'argent, que dans des acides très-étendus d'eau et à une température peu élevée.

L'acide azotique, surtout lorsqu'il contient des vapeurs rutilantes, attaque les sulfures, les iodures, les arséniures, les phosphures pour les changer en sulfates, iodates, etc.

Pour les corps organiques, il donne naissance, en réagissant sur la cellulose et le coton, à une matière très-inflammable et explosible découverte par M. Schönbein, en 1846, et qu'il a nommée *fulmi-coton*. Elle sert à préparer le collodion, corps dont l'usage est si répandu en photographie et en pharmacie. L'amidon subit une modification analogue à celle du coton, et fournit le pyroxam ou fécule azotique; toutes les matières végétales ayant la composition de la cellulose acquièrent sous l'influence de cet acide des propriétés qui ont de l'analogie avec celles du fulmi-coton. La glycérine donne un composé détonant, la nitroglycérine, encore plus dangereux que les autres. Ce corps liquide huileux, insoluble dans

l'eau, est tellement explosif qu'une goutte produit une détonation terrible et qu'on ne peut le préparer que sur place dans les mines, où on en fait usage. Il ne se conserve que dans l'éther méthylique.

La production de ces corps explosibles par la réaction de l'acide azotique sur la matière amylacée est due à l'action de l'acide concentré, et leur formation est immédiate ; il n'en est pas de même avec l'acide ordinaire qui oxyde l'amidon et lui fait subir une série de transformations dont les derniers termes sont l'acide carbonique, l'eau et l'acide oxalique. Il est probable qu'il y a d'abord changement en dextrine et en glucose. En effet, la dextrine, le glucose, le sucre, donnent naissance aux mêmes produits que la fécule et l'amidon.

La gomme, le sucre de lait, qui se rapprochent de la cellulose et du glucose par leur composition, s'en distinguent, ainsi que plusieurs sucres, par la propriété qu'ils ont de donner en présence de l'acide azotique un acide, l'acide mucique.

L'alcool avec l'acide concentré donne lieu à une réaction violente accompagnée de vapeurs nitreuses, et il se forme de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique, des cristaux d'acide oxalique et de l'éther azoteux.

Les essences mêlées à cet acide sont oxydées avec tant d'énergie qu'elles s'enflamment ; l'essence de térébenthine, si on l'additionne d'acide azotique, produit une véritable explosion qui peut causer des accidents, lorsqu'on opère sans précaution ; aussi faut-il se garder de mêler ensemble ces corps, ainsi que les résines qui se conduisent de la même manière.

Les corps gras sont attaqués par l'acide nitrique, leur consistance devient plus ferme par le changement de l'oléine en élaïdine, corps solide fondant à 36°. Cette substance communique à la graisse dans la pommade oxygénée cette fermeté qu'elle n'avait pas d'abord. Les produits secondaires de la réaction de l'acide sur l'élaïdine sont des acides fixes ou volatiles très-nombreux, parmi

lesquels se trouvent l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide oléique, etc.

La benzine traitée par l'acide azotique fumant, puis étendue d'eau, donne des gouttelettes d'une huile pesante ayant une odeur d'essence d'amandes amères, bouillant à 220° ; c'est la nitrobenzine $C^{12}H^5AzO^4$, ou essence de Mirbane, si employée en parfumerie pour remplacer l'essence d'amandes amères. Avec la nitrobenzine on prépare l'aniline qui sert à donner à l'industrie des matières colorantes si belles.

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Dans l'industrie on prépare cet acide en prenant 350 kilogr. d'azotate de soude et 400 kilogr. d'acide sulfurique concentré ; on chauffe ce mélange dans une grande chaudière en fonte munie d'un couvercle exactement luté et communiquant par une tubulure avec une série de bonbonnes où l'acide produit vient se condenser. La réaction a lieu entre un équivalent d'azotate de soude et deux équivalents d'acide sulfurique :

$$NaO,AzO^5 + 2(SO^3HO) = AzO^5HO + NaOHO,2SO^3.$$

Théoriquement une seule molécule d'acide sulfurique suffirait ; mais pratiquement il faudrait chauffer si fort qu'une partie de l'acide serait décomposée. On remarque que dans cette opération il se produit des vapeurs rutilantes au commencement ; elles sont dues à l'action déshydratante de l'acide sulfurique ; il y a décomposition de l'acide azotique anhydre produit en oxygène et en acide hypoazotique. On sait en effet que l'acide azotique anhydre est très-instable. Ces vapeurs se reproduisent sur la fin parce qu'on est obligé d'élever la température pour fondre le bisulfate et on décompose en même temps un peu d'acide.

Ce procédé donne l'acide du commerce qui marque 32° à l'aréomètre. On a souvent besoin d'un acide plus concentré. On obtient l'acide fumant ou monohydraté en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur l'azotate de potasse sec, ou mieux on distille l'acide nitrique du commerce après y avoir ajouté trois fois son poids d'acide sulfurique monohydraté ; il se produit des vapeurs rutilantes, mais elles ne gênent pas pour la plupart du temps. Elles rendent l'acide plus énergique. On peut obtenir un acide réellement pur comme l'a fait M. Millon. Cet acide qui ne précipite pas le soufre des sulfures, ne met pas en liberté l'iode des iodures et ne produit pas avec l'alcool d'éther azoteux, mais de l'éther azotique, est préparé en faisant bouillir l'acide monohydraté fumant avec 1 ou 2 p. 100 d'urée.

Impuretés. L'acide nitrique peut contenir : 1° de l'acide sulfurique qui se trouve entraîné dans la préparation ; on le reconnaîtra au moyen du chlorure de barium. Il peut se former un précipité d'azotate de baryte, sel insoluble dans l'acide azotique fort ; mais si on étend d'eau la liqueur il se dissout et le sulfate de barite reste seul, s'il y en a. 2° De l'acide chlorhydrique, alors par l'azotate d'argent on a un précipité de chlorure d'argent ; 3° de l'acide hypoazotique ; on s'en assure en voyant si l'acide donne avec la solution d'iodure de potassium un précipité d'iode ; 4° de l'iode ou de l'acide iodique ; on chauffe alors l'acide avec un peu d'acide arsénieux qui réduit l'acide iodique et il se dégage des vapeurs violettes colorant le papier.

Purification. On ajoute d'abord à l'acide de l'azotate d'argent jusqu'à cessation de précipité, on décante le liquide et on y ajoute 1 vingtième en poids de bichromate de potasse ou d'urée qui oxyde l'acide hypoazotique et on a en distillant un acide pur. M. Payen conseille de le purifier en y ajoutant un peu d'azo-

tate de plomb qui préeipite l'aeide sulfurique et ehlorhydrique à l'état de sels insolubles et de distiller ensuite en perdant les premières et les dernières portions.

On peut aussi avoir à chercher quelle est la quantité d'eau eontenue dans un aeide, outre les indications données par le densimètre, on peut prendre 2 grammes d'aeide et 10 grammes de litharge, on ehauffe ees deux eorps dans un matras, il se forme de l'azotate de plomb et l'eau s'évapore ; la différenee de poids qu'on obtient en pesant au commeneement et à la fin de l'opération donne la quantité d'eau eherehée.

Usages de l'acide azotique. Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique, l'affinage de l'or et de l'argent, le déroehage des métaux, dans la galvanoplastie, à la préparation des azotates, de l'acide oxalique, du fulmi-coton, du fulminate de mercure, de la nitroglycérine, de l'aeide pierique, du eollodion des aeides phosphorique et arsénique. Il sert à faire l'eau régale qui est un mélange d'une partie d'aeide azotique à 42° Baumé et de 3 parties d'aeide chlorhydrique à 22°. D'abord incolore ee eomposé devient jaune, c'est un puissant dissolvant des métaux, de l'or et du platine en partieulier ; ear il réagit en vertu du ehlore et de l'aeide hypoazotique qu'il eontient en donnant lieu à eette réaction.

$$AzO^5 + HCl = AzO^4 + Cl + HO.$$

On y a trouvé des composés qui ont pour formule : AzO^3Cl^2, AzO^2Cl^2 et AzO^2Cl ; mais ees corps n'existent qu'à de basses températures et ne sont pas stables.

En pharmaeie, l'aeide nitrique est employé en limonade, à la dose de 2 à 4 grammes par litre d'eau; en gargarisme. Il sert à faire la pommade oxygénée et l'esprit de nitre duleifié formé de 3 parties d'aleool à 85° et une partie d'aeide azotique. On l'emploie lui-même comme caustique.

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES ET RÉACTIFS.

C'est un corps acide, rougissant le tournesol, tachant la peau. Il donne avec la limaille de cuivre à chaud des vapeurs rutilantes qu'on peut rendre plus sensibles au moyen du papier de gaïac qu'elles bleuissent. Chauffé avec le sulfate d'indigo, il décolore celui-ci, propriété qu'il partage avec le chlore. Il produit alors de l'acide picrique. Le sulfate de fer est peut-être le réactif le plus sensible; en effet, une trace d'acide azotique versé dans une dissolution de sulfate ferreux donne naissance à une coloration brune. L'acide est réduit à l'état de bioxyde d'azote qui se dissout dans la solution du sel de fer en excès, et lui fait prendre une coloration noire. Si la quantité d'acide devient trop grande, la coloration noire ne se produit pas, parce que tout le sel de fer est transformé en sel de sesquioxydes dont la dissolution ne dissout pas le bioxyde d'azote et le laisse échapper en vapeurs nitreuses. Aussi le sel de fer doit-il être en excès si l'on veut obtenir la réaction. Avec la brucine, on a une coloration rouge intense, avec la morphine la même coloration, mais moins vive.

DOSAGE ET TOXICOLOGIE.

Pour doser l'acide azotique dans une liqueur, on y verse de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'elle sort alcaline; alors on évapore lentement à l'air sec. Le résidu est étendu d'eau et filtré. Le précipité qui reste sur le filtre est bien lavé; c'est du carbonate de baryte qui s'est formé sous l'influence de l'acide carbonique de l'air qui s'est combiné avec la baryte en excès. On réunit les eaux de lavage et la liqueur filtrée, et on y détermine la quantité de baryte dissoute à l'aide de l'acide sulfurique. Chaque équivalent de sulfate de baryte produit correspond à un équivalent d'acide azotique.

En toxicologie, outre les lésions anatomiques produites par son ingestion, la coloration jaune des muqueuses, l'acidité des liquides qui sont caractéristiques, on a des moyens faciles de le retrouver. On traite les matières qui en sont imprégnées par l'eau distillée, et l'on fait bouillir pour coaguler l'albumine des substances organiques. On filtre alors, et après avoir saturé la liqueur filtrée par la potasse, on l'évapore presque à siccité. Le résidu traité par l'acide sulfurique devra donner en présence de la morphine ou de la brucine une coloration rouge très-sensible. La narcotine dissoute dans l'acide sulfurique produira aussi une coloration pourpre très-marquée, et on s'assurera par tous les réactifs de l'acide azotique que c'est bien à cet acide qu'on a affaire. Un caractère des plus sensibles est celui que possèdent les azotates de fuser sur les charbons.

DES AZOTATES.

Les azotates sont des sels neutres ou basiques. Les azotates neutres ont cinq fois moins d'oxygène dans la base que dans l'acide. Les azotates basiques sont formés d'un équivalent d'acide combiné à deux ou trois ou six équivalents de base. Les azotates ne sont jamais acides, même lorsqu'ils cristallisent dans un excès d'acide. Il sont tous solubles dans l'eau ; la chaleur les change en azotites, puis en oxydes; l'azotate de mercure en est un exemple. Ils fusent sur les charbons en dégageant de l'oxygène.

Ils possèdent les mêmes réactions que l'acide azotique, donnant avec le cuivre et l'acide sulfurique des vapeurs rutilantes ; avec l'indigo et l'acide sulfurique une coloration brune ou plutôt une décoloration de l'indigo. Avec l'acide chlorhydrique, ils produisent de l'eau régale qui dissout l'or ; avec le sulfate de fer et l'acide sulfurique ils donnent une coloration brune très-sensible.

PRODUITS DU PIN ET DU SAPIN

Les pins et les sapins appartiennent à la famille des conifères, végétaux caractérisés par des feuilles roides, coriaces, presque toujours persistantes, ce qui leur a valu le nom d'arbres verts. Ces feuilles linéaires et subulées présentent rarement comme les autres feuilles de dicotylédones un pétiole et un limbe ; elles sont en nombre variable, selon les espèces, dans le bouton. Les fleurs unisexuées sont disposées en cône ou en chaton. Les fleurs mâles sont formées d'une étamine nue, située à l'aisselle d'une écaille. Les fleurs femelles, par leur disposition variée, servent à partager la famille en trois tribus distinctes :

1re tribu, Taxinées : Fleurs femelles isolées attachées à une écaille, ou contenues dans une capsule. Le fruit simple est un cône dont les écailles devenues charnues imitent une baie.

2e tribu, Cupressinées : Fleurs femelles réunies plusieurs ensemble à l'aisselle de quelques écailles et formant un cône mou ;

3e tribu, Abiétinées : Fleurs femelles renversées et attachées à la base d'écailles nombreuses. Le fruit est un cône.

Les pins et les sapins appartiennent à cette dernière tribu. Ces deux genres diffèrent par leurs feuilles et leurs fruits.

Le pin a des feuilles subulées, persistantes, réunies dans une même gaîne membraneuse au nombre de 2, 3 ou 5. De plus, le cône du pin est ovoïde, formé d'écailles endurcies, étroitement appliquées les unes sur les autres. Le sapin, au contraire, a des feuilles solitaires et des cônes formés d'écailles amincies et à bord arrondi au sommet. Généralement, les sapins ont des cônes dressés, cependant le sapin élevé *Abies excelsa* les a pendants.

La térébenthine est produite par les vraies conifères. Ce suc, regardé par plusieurs botanistes comme une séve descendante, est maintenant considéré comme un suc propre. On ne le rencontre pas, en effet, dans les mêmes vaisseaux que la séve, mais dans des canaux d'un diamètre plus grand, à parois formées d'un tissu cellulaire épaissi, n'ayant pas cette diversité de structure qu'on remarque dans les vaisseaux lymphatiques. Ces canaux ne contiennent pas de liquides en mouvement et ne se dirigent que des rameaux vers la racine. — D'après M. Mirbel, il s'opère une sécrétion dans de petites vésicules, qu'on aperçoit sur les feuilles. Ces petits organes se gonflent et finissent par crever, alors le liquide qu'ils renfermaient s'écoule, corrode le tissu cellulaire environnant, et s'y creuse une route; de sorte que la petite cavité primitive se change en un tube dont la longueur varie.

M. Duhamel observe que la térébenthine transsude plus facilement entre l'écorce et le bois chez les pins, tandis que dans les sapins à cône redressé c'est de l'écorce qu'elle découle. Elle s'accumule sous l'épiderme et dans les utricules où elle a été sécrétée. Dans les mélèzes, elle se réunit au centre du tronc et y forme de grands réservoirs. Aussi l'exploitation de ces arbres doit-elle varier avec leur structure.

La térébenthine du sapin s'obtient en déchirant les utricules et en râclant l'écorce. Pour le pin, on enlève l'écorce en y pratiquant de grandes entailles au moyen d'une hache; enfin, on perfore le mélèze au moyen d'une tarière qu'on fait pénétrer jusqu'au centre du tronc.

TÉRÉBENTHINE DU PIN.

Les pins sont des arbres résineux à rameaux verticillés présentant plusieurs feuilles réunies dans une même gaîne.

Les espèces principales sont :

1° Le pin sauvage, appelé aussi pin de Russie, pin de Genève,

Pinus sylvestris. Cet arbre, dont la taille peut atteindre jusqu'à 25 mètres, croit spontanément sur un grand nombre de montagnes du nord de l'Europe où son bois est utilisé dans les constructions navales. On le trouve aussi dans les Vosges, les Alpes, les Pyrénées. Il produit une térébenthine; mais elle est peu exploitée parce que la térébenthine du pin maritime suffit au besoin du commerce.

2° Le pin de Corse, *Pinus Laricio.* Cet arbre peut s'élever à la hauteur de 35 à 50 mètres, aussi est-ce le plus beau pin indigène que nous possédions. On le rencontre surtout en Corse et en Hongrie. On le trouve aussi dans le nord de l'Amérique où M. Loiseleur Delonchamps l'a signalé. Son bois offre moins de force et de durée que le pin Sylvestre.

3° Le Pin maritime, *Pinus maritima.* Cet arbre a la forme d'une pyramide, ses cônes sont luisants, roussâtres, ses rameaux sont disposés en verticilles réguliers et ses feuilles au nombre de deux dans chaque gaîne sont longues et étroites. C'est dans le midi de la France et de l'Europe, sur les bords de la mer, qu'il croît naturellement. On le cultive dans les Landes, les Basses-Pyrénées, entre Bordeaux et Bayonne, et c'est lui qui fournit le plus de térébenthine et de résine aux arts et au commerce.

4° Le Pin à pignon, *Pinus Pinea.* Ce pin, originaire de l'Orient et du nord de l'Afrique, croît surtout en Espagne, en Italie et dans le midi de la France. C'est lui qui fournit les pignons doux, ces amandes qu'il faut distinguer des pignons d'Inde, fruits purgatifs du *Jatropha curcas* (Euphorbiacées). D'une saveur douce et agréable, ces fruits sont recherchés sur les tables en Provence et on en fait de bonnes dragées.

5° Le Pin austral, *Pinus australis.* Ce Pin croît dans la Virginie, la Caroline, et fournit la térébenthine dont l'usage est le plus répandu en Angleterre. C'est la térébenthine de Boston.

Il y a encore le *Pinus cembro* des Alpes et le *Pinus tæda* de la Caroline; mais ces arbres sont moins connus. Le *Pinus cembro*

fournit le baume de Riga ou baume des Carpathes, obtenu des pousses que l'on brise et que l'on fait macérer un mois dans l'eau avant d'en extraire la térébenthine. Le *Pinus tæda* donne la térébenthine d'Amérique, ayant les propriétés de la térébenthine de Bordeaux; mais possédant une odeur moins désagréable. Enfin il y a le *Pinus mugho*, dont on retire le baume de Hongrie et qui fournit aussi l'huile de Templin, sorte d'essence de térébenthine d'une odeur suave, retirée du baume par la distillation.

Térébenthine de Bordeaux. Cette térébenthine, la plus commune, est produite par le *Pinus maritima*, cultivé abondamment dans les Landes, les Basses-Pyrénées, qui fournissent annuellement au moins 300,000 bariques de gomme molle. Et comme cette culture très-lucrative s'est répandue dans la Gironde, la Charente et plusieurs autres départements, on peut porter la production de la France à 500,000 bariques de 350 kilogrammes l'une, représentant 175 millions de kilogrammes et une somme de 45 millions, en supposant que le prix moyen de la barique soit de 90 fr., ce qui n'a rien d'exagéré. Cette exploitation est donc très-importante. Lorsque le Pin a atteint l'âge de 30 à 40 ans, on le travaille tous les ans du mois de février au mois d'octobre. Avec une hache dont les angles sont relevés en dehors afin qu'elle n'entre pas trop profondément, on fait une entaille au pied de l'arbre, on recommence de huit jours en huit jours, faisant une nouvelle plaie au-dessus de la première. Chaque entaille a 8 centimètres de largeur sur 2 cent. 5 de hauteur.

Quand on est arrivé à une hauteur de 3 mètres environ on entame le côté opposé de l'arbre. Lorsqu'on a fait le tour, on recommence sur le bord des plaies cicatrisées, et on peut ainsi exploiter un arbre pendant cent ans. La térébenthine est reçue dans une cavité pratiquée au pied de l'arbre, on l'en retire tous les mois pour la porter dans de grands réservoirs. C'est alors la gomme

molle ou térébenthine brute. Ce mélange de térébenthine et de matières étrangères est purifié, soit en l'exposant au soleil dans des barils percés de trous, soit en le fondant dans des chaudières et le passant à travers un filtre de paille. La térébenthine au soleil, ou celle qui est obtenue par le premier procédé, est plus estimée que l'autre, parce qu'elle n'a presque pas perdu d'essence.

A ces procédés barbares de fusion et de filtration, on substitue dans un grand nombre de localités l'action de la vapeur d'eau. La térébenthine brute est mise dans un sac de toile où l'on fait arriver de la vapeur. L'écoulement est si rapide que quelques heures suffisent pour terminer l'opération. Le résidu qui reste dans les sacs et dans les barils est filtré à chaud sur la paille et sert à préparer la colophane et l'essence de térébenthine.

La térébenthine de Bordeaux, dont le nom serait plutôt résine de pin si, la préférence donnée à la résine térébenthine du *pistacia terebinthus* jointe à la suppression du mot résine, n'avait fait de l'adjectif un nom propre spécifique devenu lui-même un nom générique s'appliquant à tout produit végétal essentiellement composé de résine et d'essence sans acide benzoïque ou cinnamique, la térébenthine, dis-je, est un suc résineux opaque et pâteux, assez semblable au miel. Elle a une odeur forte, une saveur amère nauséeuse, désagréable.

Elle se distingue des deux térébenthines de sapin et de mélèze : 1° par sa consistance grenue, par le dépôt résineux qui s'y forme et au-dessus duquel surnage un liquide limpide épais, tantôt incolore, tantôt d'un jaune plus ou moins foncé ; 2° par sa solubilité complète dans l'alcool rectifié ; 3° par la propriété qu'elle a, lorsqu'on l'expose à l'air en couche mince, de sécher complétement en vingt-quatre heures ; 4° elle se solidifie en peu de jours de manière à former une masse pilulaire et même cassante si on y mêle un trente-deuxième de magnésie calcinée. Cette propriété la différencie très-bien de la térébenthine de mélèze qui ne se solidifie pas, non-seulement à l'air, étendue sur une feuille de papier, mais

pas même avec un seizième de magnésie. De plus, cette térébenthine est soluble dans l'alcool à 35° complétement. Quant à la térébenthine de sapin, elle se caractérise surtout par son odeur suave, par son imparfaite solubilité dans l'alcool, propriété qui la distingue des deux autres. En effet, elle ne se dissout entièrement ni dans l'alcool à 35° qui dissout la térébenthine de mélèze, ni dans l'alcool rectifié qui dissout également la térébenthine de pin et celle de mélèze.

La térébenthine de Bordeaux est surtout employée par les marchands de couleur et en pharmacie pour la médecine vétérinaire.

Elle est formée d'une huile essentielle volatile tenant en dissolution une résine. La séparation de ces deux subtances par la distillation est l'objet d'une industrie très-importante. L'essence de térébenthine ou simplement l'essence, si usitée dans les arts, s'obtient en distillant sans eau dans de grands alambics en cuivre, la térébenthine impure et les résidus de la filtration de la térébenthine purifiée; mais ce procédé imparfait ne donne que 15 à 18 pour 100 d'essence et 57 à 60 de colophane. Aussi M. Violette, directeur de la salpêtrière de Lille, a-t-il proposé de substituer à l'action directe du feu celle de la vapeur surchauffée à 150° ou 200°. Cette vapeur, en effet, est un agent précieux qui, en traversant la térébenthine en fusion, la dépouille entièrement des 20 à 22 pour 100 d'essence quelle contient. De plus, on a du premier jet une huile limpide d'une pureté remarquable, et pour résidu une belle résine. L'appareil imaginé par M. Violette permet de séparer l'essence sans l'action du feu et par la vapeur d'eau seulement, ce qui met les établissements où s'opère cette industrie à l'abri des incendies si fréquents autrefois, et huit heures suffisent pour distiller 4,000 kilogr. de térébenthine.

Essence de térébenthine. $C^{20}H^{16}$.

Cette essence, qui représente en centièmes 88,99 de carbone et 11,11 d'hydrogène a beaucoup de corps qui lui sont isomères. Outre les différentes essences de térébenthine, qui ne paraissent pas varier, si ce n'est par leurs propriétés physiques, les essences de citron, d'orange, de genièvre et beaucoup d'autres présentent la même formule. Les différences que présentent ces corps sont plus sensibles à nos organes qu'aux réactifs; l'odeur vive et fatigante dans l'essence du pin devient agréable dans celle du sapin et rappelle l'essence de citron. La densité varie également avec chaque essence. Celle de l'essence du pin est de 0,855, et comme elle peut s'élever à 0,865, on peut croire qu'elle contient deux principes de densités différentes dans des proportions variables. Elle dévie la lumière polarisée de 32° à gauche. M. Biot qui avait observé les essences de plusieurs térébenthines et avait constamment trouvé une déviation à gauche, en avait conclu que dans tous les cas l'essence de térébenthine déviait à gauche; mais M. Pereira ayant constaté que l'essence de la térébenthine de Caroline déviait à droite, MM. Bouchardat et Guibourt étudièrent ce caractère sur plusieurs essences, et trouvèrent que la déviation est généralement lævogire, si ce n'est pour l'essence anglaise qui seule dévie vers la droite, et de 22°5, les rayons de lumière polarisée. Cette propriété est modifiée par la chaleur selon que l'essence est ou non distillée en présence de l'eau.

Elle bout à 160° et distille. — Elle dissout le phosphore, les graisses, les résines, le caoutchouc. M. Bouchardat a fait remarquer qu'on augmentait son pouvoir dissolvant pour ce dernier corps en la distillant plusieurs fois sur de la brique pilée, à feu nu. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui, d'après Nimmo, peut lui enlever en grande partie son odeur, si

on l'agite avec un huitième de son volume d'alcool rectifié. L'éther la dissout très-bien.

L'essence de térébenthine, sous l'influence de l'oxygène de l'air, se résinifie et se solidifie avec le temps; mais elle donne tout d'abord lieu à un phénomène singulier : ainsi, si on prend de l'indigo, qu'on le verse dans l'essence, en agitant et en chauffant légèrement, l'indigo s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air et se change en un corps jaunâtre. On peut ainsi faire absorber à l'indigo plusieurs centaines de fois le volume de l'essence en oxygène, tant celle-ci condense facilement ce gaz.

Si on la chauffe à une haute température, elle s'altère en donnant une couche d'un liquide moins dense, moins volatil, plus oxydable, et une deuxième couche d'un liquide bouillant à 360°. Ce dernier corps est le métatérébenthène ($C^{30}H^{24}$) de M. Berthelot. Le chlore la convertit en un corps visqueux $C^{20}H^{12}Cl^{4}$; le brome donne un composé analogue. L'iode s'y dissout rapidement en colorant le liquide en vert foncé qui passe au noir à chaud, et la combinaison devient visqueuse.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'essence entourée de glace, on obtient un composé cristallisé auquel son odeur camphrée a valu le nom de camphre artificiel. Cette substance se dépose d'une eau mère fumante et brune qui, d'après M. Blanchet, serait une combinaison analogue au camphre artificiel, mais liquide, due à cette circonstance que l'essence de térébenthine renferme deux essences isomériques capables de s'unir toutes deux avec l'acide chlorhydrique pour former des composés, l'un solide l'autre liquide. 100 parties d'essence donnent, d'après M. Thénard, 110 parties de camphre artificiel. Ce corps fond à 45°, bout à 160° et se décompose en partie à la distillation; sa formule est $C^{20}H^{16}HCl$. Si on prolonge l'action de l'acide chlorhydrique, on obtient un bichlorhydrate. L'essence de citron donne deux combinaisons analogues.

En présence de l'acide sulfurique, l'essence s'échauffe, rougit,

bout, et, si on verse le liquide dans l'eau, on y retrouve tout l'acide, et on a une matière huileuse qui est une modification isomérique de l'essence, qui en diffère par son odeur agréable et par l'absence de pouvoir rotatoire, c'est le térébène. Il se forme aussi du bitérébène $C^{40}H^{32}$, corps dont la molécule est deux fois plus forte et qui ne distille qu'à 310°.

Les acides faibles produisent la même action, mais avec moins d'énergie.

L'acide azotique, s'il est concentré, produit une explosion violente; mais avec l'acide étendu d'eau, et surtout en prenant 3 parties d'essence, 3 parties d'acide azotique ordinaire et 4 parties d'alcool à 90°, on a un hydrate $C^{20}H^{16}6HO$. Cette substance, des plus belles, se produit au bout d'un mois sous forme de prismes volumineux à base rectangle, d'une limpidité parfaite. Ce composé, observé pour la première fois par M. Viggers dans certains médicaments vétérinaires formés d'essence de térébenthine, d'alcool et d'acide nitrique, s'observe aussi dans l'essence de térébenthine humide abandonnée à elle-même. On voit se développer des cristaux à chaque point du vase occupé par une goutte d'eau.

Cet hydrate, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, perd son eau et se transforme en un chlorhydrate identique avec celui que donne l'essence de citron, et si on chauffe ce composé pour lui faire perdre une partie de son acide, en le traitant ensuite par la potasse, on a une huile qui possède l'odeur et toutes les propriétés de l'essence de citron. L'essence de térébenthine, d'après M. Chantard, se transforme en chloroforme en présence de l'hypochlorite de chaux. Pour avoir l'essence à l'état de pureté, on distille la térébenthine avec de l'eau et on la rectifie sur le chlorure de calcium pour l'obtenir privée d'humidité.

COLOPHANE.

La colophane, ou arcanson, brai sec, est le résine de la térébenthine de Bordeaux. Elle se présente sous deux apparences dans le commerce : 1° Jaune, transparente, fragile et un peu coulante avec le temps ; c'est la colophane de galipot obtenue en faisant cuire sur le feu dans une chaudière le galipot purifié par la filtration ; elle conserve toujours un peu d'essence. 2° Elle est brune plus ou moins foncée, lorsqu'elle vient de la distillation à feu nu de la térébenthine. Alors elle est vitreuse, transparente en lame mince, cassante. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles, se combine avec les alcalis pour former des savons de résine.

La colophane a pour formule $C^{40}H^{32}O^{4}$, ou mieux $C^{40}H^{30}O^{4}$; car M. Laurent a fait remarquer que l'analyse ne donnait jamais la quantité d'hydrogène représentée par H^{32}. On voit que la colophane diffère de l'essence par une molécule d'hydrogène en moins et deux molécules d'oxygène en plus, en supposant que la formule soit dédoublée ; ce qui porte à croire que l'essence en s'oxydant fixe de l'oxygène en même temps qu'elle perd de l'hydrogène. La colophane est un mélange de deux acides isomères. En effet, cette substance épuisée par l'alcool à 72° laisse un résidu qui traité par l'alcool bouillant s'y dissout et cristallise par refroidissement, c'est l'acide silvique. La partie qui s'est dissoute dans l'alcool à froid, précipitée par une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, donne du pinnate de cuivre dont on retire une seconde résine acide au moyen d'un acide minéral. On a ainsi l'acide pinique. Outre ces deux corps, il y a encore une faible quantité d'une résine indifférente, soluble dans l'alcool froid et ne précipitant pas par le sel de cuivre. L'acide silvique donne avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sels solubles, et avec la magnésie un sel insoluble. L'acide pinique ressemble à la colophane et forme aussi des

pinates de soude, de potasse. Il est probable que ces deux résines isomériques résultent de l'oxydation des deux huiles de l'essence. La colophane chauffée laisse pour résidu du goudron, et fournit une huile essentielle et une huile peu volatile dans laquelle on trouve plusieurs carbures, entre autres, la métanaphtaline, isomère de la naphtaline, qui fond à 67° et bout à 325°.

Produits secondaires du pin. Le pin fournit, outre la térébenthine, le galipot qui se présente sous forme de croûtes opaques, solides, d'un blanc jaunâtre. Cette matière se produit sur les plaies du pin après la récolte de la térébenthine.

On en retire, lorsqu'il est encore un peu mou, une huile qu'on nomme huile de rase. Pour cela, on le chauffe dans un alambic avec de l'eau.

La résine jaune ou poix résine est de la colophane à laquelle on a enlevé sa transparence en la brassant avec de l'eau. Elle est jaune opaque, fragile, sa cassure est vitreuse.

La poix noire s'obtient en brûlant les filtres de paille qui ont servi à purifier la térébenthine. Cette combustion se fait dans un fourneau sans courant d'air, et la résine fondue s'écoule avant que le feu ait pu la décomposer; elle tombe dans une cuve contenant de l'eau; là elle se sépare en une partie liquide, l'huile de poix, et une partie solide. Cette dernière est mise dans une chaudière à bouillir jusqu'à ce que par un refroidissement brusque elle devienne cassante. C'est la poix noire, substance d'un beau noir se ramollissant à la chaleur de la main.

Le goudron est un produit analogue, mais plus impur et préparé seulement avec le tronc des arbres épuisés. On l'obtient aussi par une combustion ménagée, et il se forme dans sa préparation une huile noire que l'on donne quelquefois en place de l'huile de cade, qui doit être retirée du *Juniperus oxidrus* par distillation à feu nu du bois. Le goudron est doué d'une odeur forte, pyrogénée, il sert en pharmacie à faire l'eau de goudron. On doit éviter de lui substituer le goudron de houille, qui n'a aucun rapport de

propriétés médicales avec le goudron végétal. Celui-ci n'est pas dépouillé d'une certaine odeur aromatique, et communique à l'eau une acidité manifeste.

On obtient aussi, en brûlant la térébenthine ou le galipot dans des chambres spéciales, le noir de fumée qui sert en peinture et entre dans la composition de l'encre d'imprimerie. Comme ce produit entraîne avec lui de l'huile, on l'en prive en le calcinant dans un vase fermé.

Térébenthine de Boston.

Cette térébenthine, tirée principalement de la Virginie et de la Caroline est obtenue du *Pinus sylvestris*. Elle est opaque, blanchâtre, coulante, ressemblant à la térébenthine de Bordeaux par son odeur et sa saveur; mais elle ne se sépare pas en deux parties. Elle fournit une essence qui se distingue de toutes les autres par son action sur la lumière polarisée; elle dévie à gauche de 22°5. C'est la seule essence employée en Angleterre.

Sapins.

Les sapins, par leurs feuilles solitaires courtes et roides, leurs cônes à écailles amincies, sont assez caractérisés pour qu'on ne puisse pas les confondre avec les pins. Les principaux sont :

Le sapin argenté, vrai sapin ou avet; *abies pectinata*. C'est un bel arbre de 30 à 40 mètres de hauteur, qui forme une pyramide; ses feuilles disposées sur deux rangs opposés et comprimées, ont l'aspect des dents d'un peigne, de là le nom d'*abies pectinata*. Elles sont de plus, linéaires planes, blanchâtres en dessous, ce qui à valu à l'arbre le nom de sapin argenté. Ce sapin se trouve surtout dans les montagnes des Alpes, du Tyrol, du Dauphiné; dans les Vosges, le Jura, en Suède, en Russie. Il donne un bois des plus usités, il fournit à la pharmacie les bourgeons de sapin; les plus estimés

viennent de Russie, ils sont plus riches en résine, plus aromatiques que ceux des Vosges. C'est aussi cet arbre qui donne la térébentine au citron.

Le Baumier du Canada, *Abies balsanica*, croît naturellement dans le nord de l'Amérique. Il ressemble beaucoup au sapin argenté, dont il a les feuilles blanches en dessous, planes et distiques, et il produit une térébenthine à odeur suave qui a également beaucoup d'analogie avec celle du sapin donnant la térébenthine des Vosges.

Le Sapin du Canada, *abies canadensis*, du nord des États-Unis fournit une écorce employée pour tanner les cuirs.

Le Sapin élevé, faux sapin, *abies excelsa*. Cet arbre qui s'élève souvent à plus de 40 mètres, croît dans les Alpes, les Vosges, les Pyrénées ; ses feuilles sont linéaires, quadrangulaires, pointues, d'un vert foncé. Il produit une térébenthine solide nommée la poix de Bourgogne.

Le Sapin blanc, sapinette blanche ; *Abies alba*. C'est le sapin qu'on rencontre dans les jardins d'agréments et les parcs.

Le Sapin noir *Abies nigra*. Cet arbre, plus rare que le précédent, est originaire d'Amérique où on prépare avec une décoction des jeunes rameaux une sorte de bière appelée bière de spruce, en ajoutant à la décoction du sucre ou de la mélasse.

Térébenthine de Sapins.

La térébenthine au citron, la plus belle de toutes, est produite par le vrai sapin *abies pectinata* Elle porte aussi le nom de térébenthine d'Alsace, de Strasbourg, de Venise.

On la récolte au printemps et à l'automne, sur l'écorce du sapin qui se couvre alors d'utricules pleines de ce suc résineux. Les gardiens de troupeaux des Vosges crèvent ces utricules en râclant l'écorce au moyen d'un cornet de fer-blanc dans lequel ils recueillent en même temps la térébenthine. Comme on ne peut en récolter plus

de 125 grammes par jour et que l'arbre n'en fournit que lorsqu'il a de 25 à 27 centimètres de circonférence, elle est toujours rare et d'un prix élevé.

Cette térébenthine est presque incolore et très-fluide; aussi les Italiens la nomment souvent huile de sapin, *olio d'aveto*. Quand elle est récemment récoltée, elle est blanchâtre, probablement parce que le suc résineux se trouve mêlé d'humidité provenant de l'écorce déchirée; mais elle reprend sa limpidité par un long repos ou une filtration au soleil. L'eau qu'elle contenait s'évaporant, elle redevient transparente. Elle a une odeur des plus agréables qui rappelle celle du citron; sa saveur est un peu âcre et amère. Elle se solidifie avec un seizième de magnésie; elle est siccative à l'air, une couche mince étendue sur du papier devient sèche et non collante après quarante-huit heures; mais ce qui la caractérise surtout est son imparfaite solubilité dans l'alcool même rectifié, qui donne avec elle un soluté trouble laiteux et un dépôt de résine grenue.

On a longtemps regardé cette térébenthine comme formée d'une huile volatile et d'une matière résineuse. M. Mirabelli, chimiste italien, y avait depuis longtemps constaté la présence de l'acide succinique dans les premiers produits de la distillation. MM. Lecanu et Serbat ont confirmé ce fait par leurs recherches; mais ils opéraient à feu nu. On croyait que l'acide succinique était un produit de l'action du feu. M. Amédée Caillot a démontré qu'il existait tout formé dans la térébenthine. En effet, ayant distillé la térébenthine par l'intermède de l'eau, de manière à séparer l'essence, il obtint pour résidu la térébenthine cuite et une partie de l'eau qui avait servi à la distillation; or, cette eau a une saveur acide, rougit le tournesol, et neutralisée par l'ammoniaque, donne toutes les réactions des succinates, c'est-à-dire précipite les sels de barite et de chaux en blanc jaunâtre, ceux de fer en jaune rougeâtre, et ne donne rien avec ceux de manganèse.

M. Bonastre a observé dans la térébenthine de Canada une sous-

résine insoluble dans l'alcool, qu'il considère comme un principe immédiat, et une résine soluble dans cette menstrue, qu'il nomme résine soluble ou résine proprement dite.

M. Caillot qui a fait un beau travail sur ce sujet, distingue dans la térébenthine de sapin : 1° les résines acides au tournesol et réagissant sur les carbonates alcalins; 2° les résines neutres sans action sur le tournesol et insolubles dans les alcalis, ce sont les sous-résines de M. Bonastre.

Pour analyser la térébenthine, M. Amédée Caillot prend la térébenthine cuite, la pulvérise, la triture avec une petite quantité d'alcool à 34°; au bout de quelque temps il ajoute une nouvelle quantité d'alcool. Il se produit un dépôt d'une matière insoluble qui est soumise à des lavages répétés jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On obtient ainsi la sous-résine ou résine neutre, qu'on fait bouillir avec de l'alcool pour en séparer le peu d'essence qu'elle contient encore.

Alors on évapore à siccité la solution alcoolique et on traite le résidu par deux fois son poids de carbonate de potasse dissout dans deux parties d'eau. On fait bouillir pour concentrer la liqueur, il se forme un savon résineux qui se sépare de la dissolution saline en excès, on décante et on délaye le savon dans 30 parties d'eau. Une partie se dissout tandis que l'autre se sépare sous forme d'une masse cristalline qui se dépose sur les parois du vase. On n'a alors qu'à filtrer pour recueillir ce dépôt cristallin. Il contient une résine neutre soluble, souillée d'une petite quantité de résine acide soluble et de sous-résine insoluble. On l'en débarrasse en se servant d'alcool rendu légèrement alcalin par la potasse qui enlève la résine acide. On reprend le résidu par l'alcool concentré et froid et on filtre pour séparer la résine insoluble. La solution alcoolique évaporée donne la résine neutre soluble cristallisée. C'est ce que M. Caillot nomme l'abiétine. La résine insoluble qui reste sur le filtre est la sous-résine.

Le savon résineux qui s'est dissout dans l'eau, traité par l'acide

chlorhydrique, donne un dépôt blanc floconneux qu'on lave à l'eau et qu'on fait sécher. Cette substance ne se dissout qu'en partie dans l'alcool à 31° et laisse pour résidu une sous-résine. La solution alcoolique est alors évaporée à siccité. Elle fournit une matière résineuse qui ressemble à la colophane et qu'on traite par l'eau ammoniacale à l'aide de la chaleur. La liqueur chaude est versée dans une grande quantité d'eau froide. Il se forme une solution transparente qui laisse bientôt précipiter une résine neutre insoluble et une résine acide. On filtre alors la liqueur ammoniacale et on y ajoute un acide, il se forme un dépôt blanc floconneux qui, lavé et séché, se dissout en totalité dans l'huile de naphte ; on obtient la résine acide.

Cette résine acide ainsi purifiée par la dissolution ammoniacale n'est pas encore un principe unique, elle contient deux résines acides : l'une en faible proportion, qui ne précipite pas par la barite, l'autre en plus grande quantité, donnant un précipité. On isole cette dernière en dissolvant la résine acide dans l'eau ammoniacale et versant dans la solution de l'eau de barite qui donne un précipité ; on filtre, et le dépôt recueilli est traité par le carbonate de potasse qui donne du carbonate de barite et de l'abiétate de potasse ; cette dernière substance précipitée par l'acide chlorhydrique donne une résine acide que M. Caillot appelle acide abiétique.

L'acide abiétique est un corps ressemblant à la neige, en flocons blancs, pulvérulents lorsqu'il est en suspension dans la liqueur d'où il est précipité ; séché, il ressemble à la colophane finement pulvérisée. Il rougit le tournesol. Il fond à 55°, se dissout dans l'alcool, l'éther, le naphte. Cet acide se combine avec élimination d'eau aux bases qui perdent alors leur saveur, et la combinaison n'a que la saveur amère de l'acide, de même que les alcaloïdes, qui conservent leurs propriétés organoleptiques, même dans leur union avec les acides. Les abiétates alcalins sont seuls

solubles. Cet acide, d'après M. Caillot, se rapproche, par ses propriétés, des acides gras oléique, margarique et stéarique.

L'abiétine, ou résine neutre soluble, cristallise en aiguilles qui ont parfois jusqu'à 2 pouces de longueur et 1 quart de ligne d'épaisseur; elles sont disposées en étoiles, en rosaces d'un aspect brillant, d'une blancheur éclatante. Ce corps est sans action sur le tournesol, inodore, insipide, très-fusible. Elle se liquéfie à 45°. Insoluble dans l'eau, il se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther, le naphte.

Voici le résultat de l'analyse de la térébenthine de l'*abies pectinata* :

Huile volatile	33,50
Sous-résine	6,20
Abiétine	10,85
Acide abiétique	46,39
Extrait aqueux contenant l'acide succinique.	0,85
Perte	2,21
	100,00

La térébenthine de l'*abies excelsa*, bien qu'ayant les mêmes propriétés, contient un peu plus d'abiétine et de sous-résine. Celle de l'*abies balsamea* contient 24,5 pour 100 de sous-résine, ce qui la distingue surtout des deux précédentes.

L'essence de térébenthine de sapin est analogue avec l'essence produite par le pin pour sa composition ; mais son odeur est bien plus agréable et rappelle le citron; la résine jaune transparente conserve une odeur semblable à celle du baume de Canada. Ces deux produits seraient préférés à l'essence et à la colophane du pin si leur prix n'était très-élevé.

Baume du Canada.

Cette térébenthine, produite par l'*abies balsamea*, a beaucoup d'analogie avec celle que donne l'*abies pectinata*. Elle se forme

aussi dans les utricules de l'écorce, et se récolte de la même manière. C'est une substance liquide, incolore, et nébuleuse seulement lorsqu'elle vient d'être recueillie. Elle est siccative, et, exposée en couches minces à l'air, elle se dessèche en quarante-huit heures. Elle est très-imparfaitement soluble dans l'alcool, propriété qu'elle doit à la grande quantité de sous-résine qu'elle contient. Elle se solidifie avec un seizième de magnésie, et l'ensemble de ses propriétés fait qu'elle pourrait remplacer la térébenthine au citron si celle-ci venait à manquer. Elle a été vendue autrefois sous le nom de *baume de Giléad*, et a conservé ce nom, bien que le vrai baume de Giléad soit une térébenthine toute différente, produite par le *balsamodendron opobalsamum*, de la famille des burséracées, qui porte aussi le nom de *baume de la Mecque.*

Poix de Bourgogne.

Cette térébenthine demi-solide est obtenue non plus des utricules résineuses de l'écorce de l'*abies excelsa*, mais de l'écorce elle-même qu'on incise.

Elle est d'abord incolore, demi-fluide, pourvue d'une odeur qui ressemble à celle de la térébenthine du sapin. En coulant le long de l'écorce, elle perd son essence, se dessèche, acquiert une couleur rougeâtre, une odeur forte. On l'enlève avec un râcloir, et on la met fondre avec de l'eau dans une chaudière pour avoir une poix jaune opaque. Elle est cassante à froid, bien qu'elle coule avec le temps, et se moule sur les vases qui la renferment. Elle a une odeur forte, presque balsamique, une saveur douce parfumée. Comme les térébenthines de sapin, elle est imparfaitement soluble dans l'alcool avec lequel elle donne un soluté rougeâtre, et un résidu semblable à celui de la térébenthine de l'*abies pectinata.* On la remplace souvent par un produit artificiel qu'on prépare à Bordeaux ou à Rouen, avec du galipot et de la térébenthine de pin ou de l'essence; on brasse ce mélange dans l'eau. Cette poix

est presque blanche, et contient jusqu'au tiers de son poids d'eau; elle se distingue surtout, par une odeur forte de térébenthine de Bordeaux, une saveur amère très-marquée; de plus, elle se dissout entièrement dans l'alcool.

PREPARATIONS

CHIMIQUES.	GALÉNIQUES.
Acide nitrique officinal.	Sirop de bourgeons de sapin.
Nitrate d'ammoniaque.	Térébenthine cuite.
Nitrate acide de deutoxyde de mercure.	Alcoolat de Fioraventi.
Nitrate d'argent cristallisé.	Eau de goudron.
Nitrate d'argent fondu.	Onguent basilicum.



Vu et approuvé,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY

Permis d'imprimer,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

A. PARENT, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue M'-le-Prince, 31.